

10/527052  
Rec'd DCT/PTO 09 MAR 2005  
CT/JP03/11249 #2

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

02.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月10日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-264630  
[ST. 10/C]: [JP2002-264630]

REC'D 23 OCT 2003

WIPO

PCT

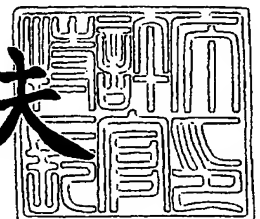
出 願 人  
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 227-02266  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L 33/10  
B22F 1/02  
B22F 3/11

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区青海 2-4-1-6 独立行政法人産業技術  
総合研究所臨海副都心センター内

【氏名】 堀内 伸

## 【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【電話番号】 0298-61-3280

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線照射下で、ポリメチルメタクリレートと重金属化合物とを接触させることを特徴とするポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

【請求項2】 紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させて紫外線照射部に重金属ナノ粒子を形成させることを特徴とするポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

【請求項3】 紫外線照射部が所定のパターンに形成されていることを特徴とする請求項2に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

【請求項4】 所定のパターンがマスキングにより形成されていることを特徴とする請求項3に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至4何れかに記載の方法で得られるポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体からなるパターンニング材料

【請求項6】 紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板上に所定形状のマスキング部を形成し、ついで、重金属化合物の蒸気を接触させて、非マスキング部に金属ナノ粒子を形成させることを特徴とするポリメチルメタクリレート基板上に所定形状の金属ナノ粒子をパターンニングする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学材料や電子材料等としての有用性が期待されるポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の新規な製造方法、さらに詳しくいえば、ポリメチルメタクリレートと重金属化合物とを原料として効率よくポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体を製造する方法及びこの方法で得られたパターンニング材料に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

高分子化合物をマトリックスとし、この中に重金属を微細状態で分散した複合体、いわゆる高分子-金属クラスター複合体は、非線形光学特性や高弾性率特性を有し、あるいは安定に着色されるので、非線形光学材料、高弾性率材料、装飾用材料などとして注目されている。しかしながら、マトリックス材料中に、微細な重金属粒子を均一に分散させるには多くの困難が伴うため、これを克服するために種々の工夫が必要とされ、これまで幾つかの提案がなされているが、これらの方法は何れも行程が多岐に亘りその操作が煩雑であるといった問題点があった。

## 【0003】

このような問題点を解決するために、本発明者らは、先に、「固体高分子化合物にそのガラス転移温度以上において、重金属化合物の蒸気を接触させて金属クラスターが高分子全体に一様に均一に分散した高分子-金属クラスター複合体の製造方法」(特許文献1参照)及び「前記高分子として互いに非相溶でかつ重金属化合物に対する還元力に差がある2種類以上のポリマー鎖がそれぞれの末端で結合したブロックポリマーを用いた高分子-金属クラスター複合体の製造方法」(特許文献2参照)を提案した。

## 【0004】

一方、ポリメチルメタクリレートは、自己崩壊型フォトレジスト材料などの基板フィルム、光ファイバーなどとして極めて有用なものであり、特にその重金属クラスター複合体が効率よく形成できるのであれば、ナノリソグラフィ、フォトリソグラフィ、高密度記録媒体あるいは触媒などの機能、特性を発現させるための材料として幅広い用途が期待される。

## 【0005】

しかし、ポリメチルメタクリレートは他の高分子化合物と異なり、重金属化合物に対する還元力が弱く、その金属クラスター複合体を得ることが極めて困難であった(非特許文献1参照)。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特許第3062748号公報

## 【特許文献2】

特許第3309139号公報

## 【非特許文献1】

ADVANCE MATERIALS 2000, 12, No. 20  
、1506-1511)

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来技術の実情に鑑みなされたものであって、ポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体を効率よく製造する方法及びこの方法で得られるポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体からなるパターンニング材料ならびにそのパターンニング方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、ポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法について種々研究を重ねた結果、ポリメチルメタクリレートは紫外線照射によりその構造が変化し、重金属化合物に対する還元力が飛躍的に増大し、その紫外線照射部に重金属化合物を接触させると、ポリメチルメタクリレート内部に金属クラスターが形成されることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

## 【0009】

すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 紫外線照射下で、ポリメチルメタクリレートと重金属化合物とを接触させることを特徴とするポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

(2) 紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させて紫外線照射部に重金属ナノ粒子を形成させることを特徴とするポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

(3) 紫外線照射部が所定のパターンに形成されていることを特徴とする上記

(2) に記載のポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

(4) 所定のパターンがマスキングにより形成されていることを特徴とする上記(3)に記載のおポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体の製造方法。

(5) 上記(1)乃至(4)何れかに記載の方法で得られるポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体からなるパターンニング材料。

(6) 紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板上に所定形状のマスキング部を形成し、ついで、重金属化合物の蒸気を接触させて、非マスキング部に金属ナノ粒子を形成させることを特徴とするポリメチルメタクリレート基板上に所定形状の金属ナノ粒子をパターンニングする方法。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

本発明方法は、ポリメチルメタクリレートは紫外線照射によりその構造が変化し、重金属化合物に対する還元力が飛躍的に増大し、その紫外線照射部に重金属化合物を接触させると、ポリメチルメタクリレート内部に金属クラスターが形成されるという新規な知見によりなされたものである。

したがって、本発明で用いるポリメチルメタクリレートは重金属化合物との接触過程において少なくとも紫外線照射されていることが必要である。この紫外線照射は重金属化合物と接触させる過程で行ってもよいし、重金属化合物との接触前に予め紫外線照射をしておいてもよい。

#### 【0011】

紫外線の照射量、照射時間に特に制限はなく、また、フィルムの厚みに依存するが、通常、 $0.1 \sim 2 \text{ J/cm}^2$  である。

#### 【0012】

ポリメチルメタクリレートとしては、従来公知のものが全て使用できるが、分子量 $10,000 \sim 1,000,000$ のものが好ましく使用される。

また、本発明においては、重金属化合物の蒸気がガラス状態の紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレートに接触して、ポリメチルメタクリレート中に溶け込み、紫外線照射部にとけ込んだ重金属化合物がより早く還元されて金属クラ

スターが形成される。したがって、ポリメチルメタクリレートとしては、処理温度においてガラス状態にあるもの、好ましくは50～200℃の範囲のガラス転移温度を有するものを用いることが特に好ましい。

ポリメチルメタクリレートの形状は特に制限はなく、粒状、顆粒状、ペレット状、基板状（フィルム状、シート状）、成形部品、繊維などの何れの形状でもよいが、後記するパターンニング材料としての応用を考慮するとフィルムやシート状の基板として利用し得る形状のものを選定することが望ましい。

### 【0013】

また、重金属化合物としては、処理条件下で、蒸気となる昇華性、揮発性の化合物又は錯化合物が用いられる。このようなものとしては、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金などの重金属化合物、例えばテトラカルボニル ( $\eta$ -アクリル酸メチル) 鉄 (0) (10-2mmHgで昇華)、トリカルボニル ( $\eta$ -1, 3-シクロヘキサジエン) 鉄 (0) (bp 50～66℃/1mmHg)、トリカルボニル (シクロブタジエン) 鉄 (0) (47/3mmHg)、( $\eta$ -シクロペンタジエニル) ( $\eta$ -ホルミルシクロペンタジエニル) 鉄 (II) (昇華70℃/1mmHg)、( $\eta$ -アリル) トリカルボニルコバルト (bp 39℃/15mmHg)、ノナカルボニル (メチリジン) 三コバルト (昇華50℃/0.1mmHg)、ジカルボニル (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ロジウム (I) (昇華80～85℃/10～20mmHg)、ペンタヒドリドビス (トリメチルホスフィン) イリジウム (V) (昇華50℃/1mmHg)、( $\eta^3$ -アリル) ( $\eta$ -シクロペンタジエニル) ニッケル (II) (bp 50℃/0.45mmHg)、トリス ( $\eta$ -シクロペンタジエニル) [ $\mu^3$ -(2, 2-ジメチルプロピリジン)] 三ニッケル (昇華115～120℃/1mmHg)、 $\eta$ -シクロペンタジエニル ( $\eta$ -アリル) 白金 (昇華25℃/0.01mmHg)、クロロ (trans-シクロオクテン) 金 (I) (bp 115℃)、クロロ (シクロヘキセン) 金 (I) (bp 60℃) などがある。特に好ましいのは、アセチルアセトナート錯体、例えばビス (アセチルアセトナート) パラジウム (II) (昇華160℃/0.1mmHg)、ビ

ス（アセチルアセトナート）コバルト（I I）（昇華 170℃）、ビス（アセチルアセトナート）銅（I I）（昇華 65～110℃/0.02 mmHg）である。

#### 【0014】

本発明方法においては、ポリメチルメタクリレート 100 重量部当り、重金属換算で重金属化合物 0.01～40 重量部、好ましくは 0.1～2 重量部を含有する複合体が得られる割合で、両者を接触させるのがよい。この際の雰囲気としては、非酸化性雰囲気、すなわち酸素分圧が 1 mmHg 以下の窒素、アルゴンのような不活性ガスの雰囲気を用いるのが有利である。この雰囲気は、減圧、常圧、加圧のいずれでもよい。

#### 【0015】

本発明方法における処理温度としては、原料として使用するポリメチルメタクリレートのガラス転移温度以上を選ぶことが必要である。この温度よりも低いと、ポリメチルメタクリレートがガラス状態とならないため、重金属化合物の蒸気を溶け込ますことができない。

#### 【0016】

本発明方法における重金属化合物蒸気との接触時間は、処理温度に依存するが、通常 10 分ないし 5 時間の範囲内で選ばれる。この接触処理の後、白金又は銅の化合物を用いる場合は、クラスター形成を完結するために 10 分ないし 50 時間の後加熱を行うのが好ましく、この時間が長いほど得られる複合体中の金属クラスターの含有量が増加する。

#### 【0017】

つぎに、パターンニング材料として有用なポリメチルメタクリレート—金属クラスター複合体の製造方法について説明する。

この金属クラスター複合体は、紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させて紫外線照射部に重金属粒子を形成することにより得られる。

紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板を得る方法は特に限定されず、①ポリメチルメタクリレート基板に予めマスキング部を形成し、ついで非



マスキング部に紫外線を照射する方法、②予めポリメチルメタクリレート基板全体に紫外線を照射しておき、ついでその照射部に所定形状のマスキング部を形成する方法、③光ファイバーからの光やレーザービームをポリメチルメタクリレート基盤上において走査するなどの方法を選べばよい。この中で、①の方法が、大面積に効率よくパターンニングがなされ、かつ、マスキング材料を再度使用することが可能である点からみて好ましい。

この紫外線照射部に重金属化合物を接触させる際の、重金属化合物の使用量、温度条件、処理時間などは上記で説明したものの中から適宜選定すればよい。

#### 【0018】

本発明のパターンニング材料を用いて、ポリメチルメタクリレート基板上に所定のパターンを形成するには、たとえば、紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板上に所定形状のマスキング部を形成し、ついで、重金属化合物の蒸気を接触させて、該非マスキング部に金属ナノ粒子を形成させればよい。

#### 【0019】

本発明のポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体は、ナノリソグラフィ、フォトリソグラフィ、高密度記録媒体あるいは触媒などの機能、特性を発現させるためのパターンニング材料として幅広い用途が期待される。

#### 【0020】

たとえば、従来のUVリソグラフィ技術において、シリコン基板上にマイクロパターンを作成する場合、通常レジスト材料として光重合性モノマーを用い、光硬化後に未露光部を洗い流す工程が必要となるが、本発明の金属クラスター複合体はポリメチルメタクリレートフィルム中の耐エッチング性に優れた重金属ナノ粒子によってパターンニングがなされ、従来の高分子レジストに比べその耐エッチング性が向上するため、従来のような未硬化部分を洗い流す行程を必要とせず、プラズマ処理により金属微粒子の含まない領域を除去することが可能であり、ドライプロセスにより簡単にシリコン基盤上に凹凸パターンを得ることが可能となるので、耐久性に優れた、超高解像度フォトリソレジストとなり得る。

#### 【0021】

また、屈折率の異なる2種類以上の物質を光の波長と同等の周期で2次元周期

的に配列させた材料は、特定の波長の光が伝搬されないフォトニックバンドを形成するフォトニック結晶となり、光ファイバー、プリズム、光導波路などの素子になるが、本発明の金属クラスター複合体は高分子のみからなる相と金属を含む高分子相を交互に規則的に配列させることができるので、屈折率差が極めて大きいフォトニック結晶を得ることが可能となる。

#### 【0022】

更に、本発明で用いる、例えばコバルト、ニッケルなどの重金属微粒子は磁性を有するので、これらの粒子をポリメチルメタクリレートフィルム上に等間隔にミクロレベルで規則的に配列させることにより高密度磁気記録材料を得ることができる。

本発明で用いるパラジウムなどの重金属微粒子は触媒となり、それらのナノ粒子は表面積が極めて大きいため、触媒活性が高く、またこれらの微粒子を規則的に配列させた基板をCVD (chemical vapor deposition) に適用すれば、カーボンナノチューブなどの材料を基板上に2次元状に規則的に成長させることが可能となる。

#### 【0023】

##### 【実施例】

次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0024】

##### 実施例 1

水銀ランプにより $1.9\text{ J/cm}^2$ の紫外線 (250nm~350nmの波長を含む) を、 $5\mu\text{m}$ 四方の穴が多数空いた金属メッシュをマスクとして載せたポリメチルメタクリレート (PMMA) フィルムに照射し、マスクをはずした後、このフィルムとパラジウム (II) アセチルアセトナートをガラス管に入れ、窒素雰囲気下、 $180^\circ\text{C}$ のオイルバスに15分間入れた。パラジウム (II) アセチルアセトナートは昇華し、PMMAフィルム内部に拡散するが、紫外線の当たった部分が金属錯体を強く還元するため、マスクとした金属メッシュのパターンに従い、金属ナノ粒子のパターンが得られた。走査型電子顕微鏡 (SEM) の反射電子像によりこのフィルムを観察すると、金属の形成している部分は強く電子線を反射するため、明るいコントラストを

与え、フォトマスクのパターンが正確に転写されていることが確認された(図1)。

また、このフィルムから厚さ約100nmの厚さの断面を切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)により観察すると、光の照射された部分には直径約5nmのパラジウム粒子が多数分散し(図2)、一方、光の当たらない部分からは、金属微粒子は観察されなかった。

#### 【0025】

##### 実施例2

パラジウム(II)アセチルアセトナートをコバルト(II)アセチルアセトナートに代えた以外は、実施例1と同様な条件で、30分間このコバルト錯体蒸気とPMMAフィルムを窒素雰囲気下、180℃に置くと、パラジウムと同様にコバルト微粒子のマイクロパターンが得られた。光の照射されたPMMAには直径約10nmのコバルト微粒子が多数分散していることをTEM観察により確認した。

#### 【0026】

##### 実施例3

パラジウム(II)アセチルアセトナートを銅(II)アセチルアセトナートに代えた以外は、実施例1と同様な条件で、30分間この銅錯体蒸気とPMMAフィルムを窒素雰囲気下、180℃に置くと、パラジウムと同様に銅微粒子のマイクロパターンが得られた。光の照射されたPMMAには直径約50nmの銅微粒子が多数分散していることをTEM観察により確認した(図3)。

#### 【0027】

##### 比較例1

紫外線照射をしない以外は実施例1と同様にして実験を行った。この場合は、ポリメチルメタクリレートの還元力は弱く、金属微粒子は形成されず、所望の金属クラスター複合体は得られなかった。

#### 【0028】

##### 比較例2

実施例1の水銀ランプに350nm以下の波長をカットするフィルターを装着し、可視光を照射した以外は実施例1と同様にして実験を行った。

この場合、ポリメチルメタクリレートの還元力は変化しないため、PMMA内部にはパラジウム微粒子はほとんど形成されず、ポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体を得ることができなかった。またマイクロパターニングは不可能であった。

【0029】

【発明の効果】

本発明によれば、従来困難とされていたポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体をフィルム状、シート状などの基体その他特定の形状の成形品として、簡単かつ効率よく製造することができる。

また、本発明のポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体は、ナノリソグラフィ、フォトニック結晶、高密度記録媒体あるいは触媒などの機能、特性を発現させるための材料として幅広い用途が期待される。

【図面の簡単な説明】

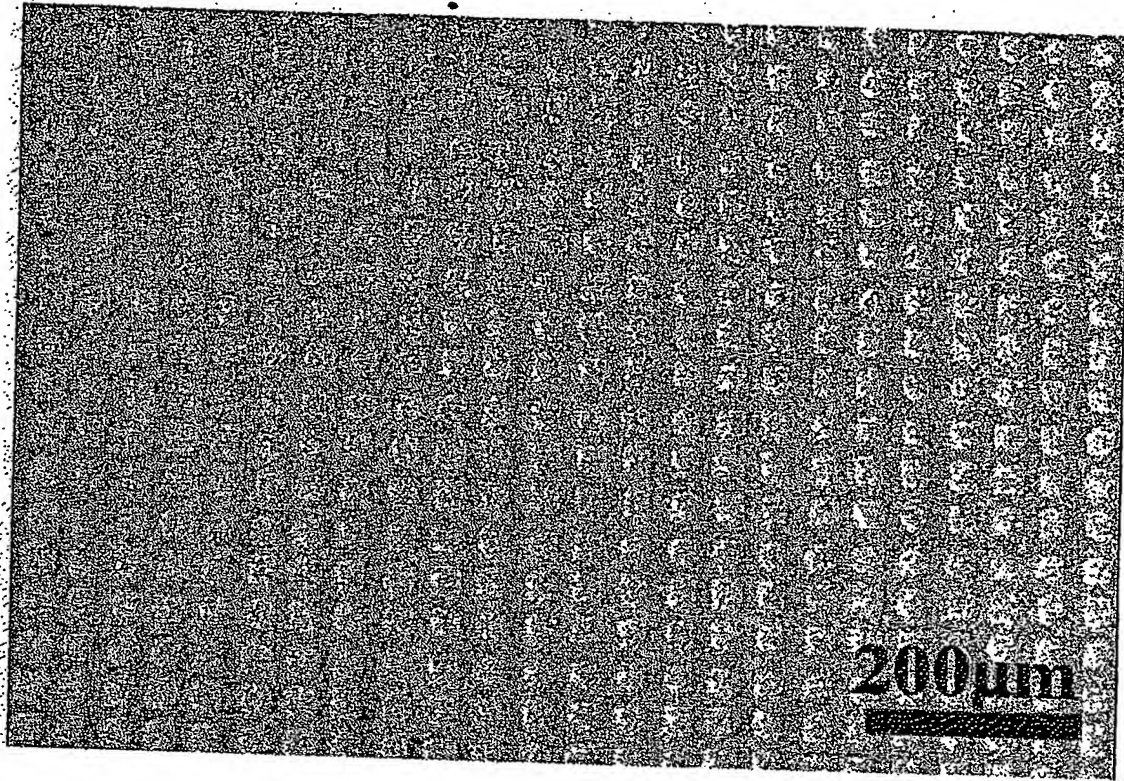
【図1】 実施例1で得たパターニング材料の光照射したフィルムに形成されたマイクロパターニングの走査型電子顕微鏡写真。

【図2】 実施例1で得たパターニング材料の断面の透過型電子顕微鏡写真。

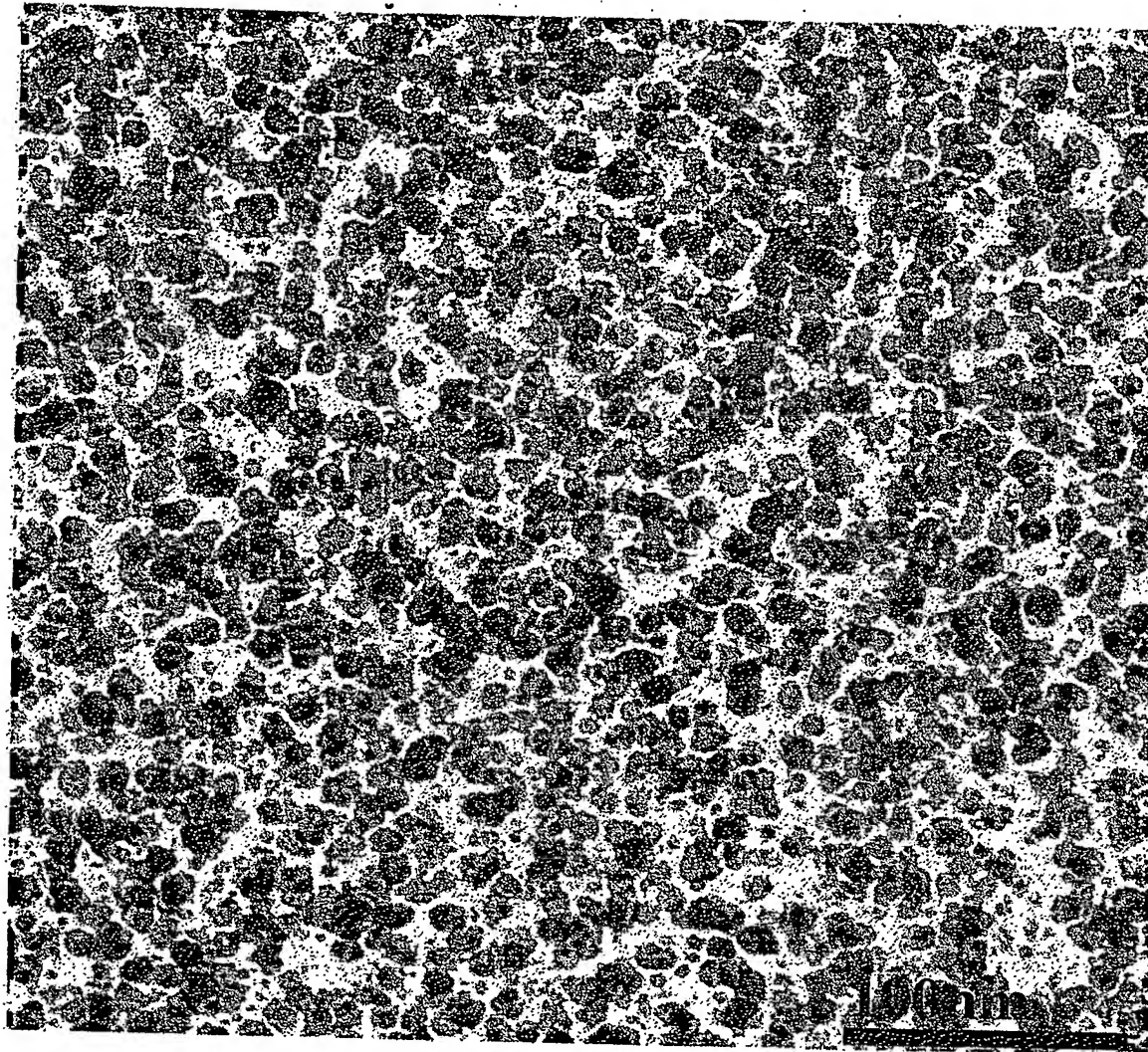
【図3】 実施例3で得たパターニング材料の光照射したフィルムに形成されたマイクロパターニングの透過型電子顕微鏡写真。

【書類名】 図面

【図 1】

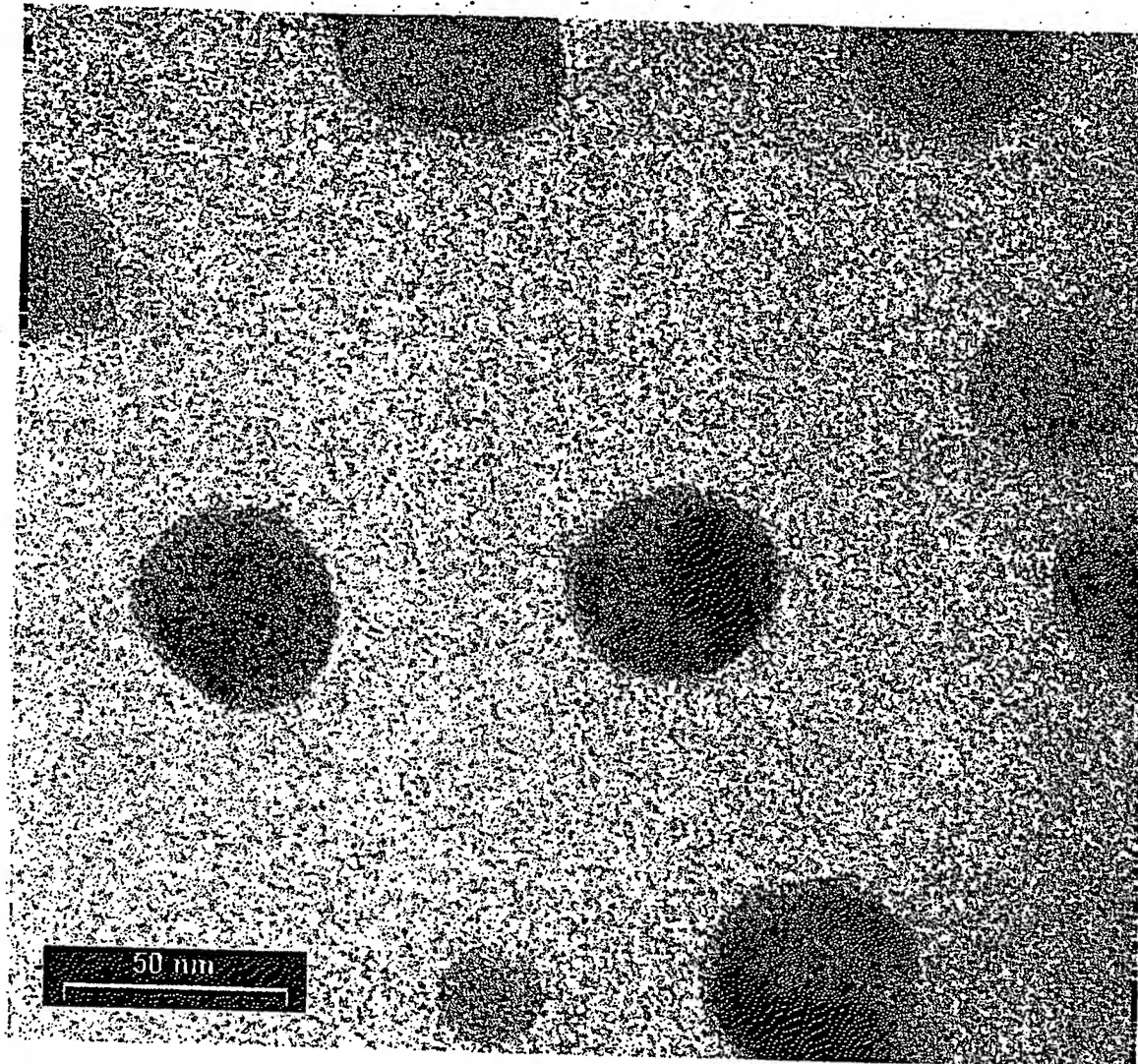


【図 2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体を効率よく製造する方法及びこの方法で得られるポリメチルメタクリレート-重金属クラスター複合体からなるパターンニング材料ならびにそのパターンニング方法を提供する

【解決手段】 紫外線照射部を有するポリメチルメタクリレート基板に重金属化合物の蒸気を接触させて紫外線照射部に重金属ナノ粒子を形成させてポリメチルメタクリレート-金属クラスター複合体を得る。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2002-264630

受付番号

50201355413

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年 9月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 9月10日

次頁無

特願 2002-264630

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日  
[変更理由]

2001年 4月 2日

新規登録

住所  
氏名

東京都千代田区霞が関1-3-1  
独立行政法人産業技術総合研究所